

Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit der Monobromacetat- und Hydroxylionenreaktion bei 65°C in Gegenwart von Natriumionen in verdünnten Lösungen gemessen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wird gezeigt, dass wegen der Wasserverseifung diese Reaktion eine anômale kinetische Salzwirkung aufweist. Wird die Nebenreaktion der Wasserverseifung berücksichtigt, so wird die Brönsted-Debye-Hückel-sche Gleichung bis zur Ionenstärke 0,02 quantitativ befolgt.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Januar 1936.

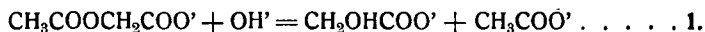
Institut für allgemeine und anorganische Chemie
der K. Ung. Franz-Josef Universität in Szeged
Direktor: Prof. Dr. Á. v. Kiss

Über den Mechanismus der Acetylpropionat und Hydroxylionenreaktion

Von Á. v. Kiss und R. KUKAI

Einleitung.

Die Acetylglycolat und Hydroxylionenreaktion:



weist in ihrer kinetischen Salzwirkung gewisse Anomalien auf.¹ Zur richtigen Deutung dieses Verhaltens ist es nötig, dass die analoge Reaktion von Acetylpropionat und Hydroxylionen:



einer eingehenderen Untersuchung herangezogen werde. Vor der definitiven Arbeit müsste aber der Mechanismus der Reak-

¹ Á. v. Kiss und R. Kukai, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 54 (1935) 337.

tion aufgeklärt werden. Von den Resultaten dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten.

Die experimentelle Einrichtung.

Die Ausgangslösungen wurden aus bekannt konzentrierter carbonatfreier Lauge, bzw. aus mit carbonatfreier Lauge genau neutralisierter Acetylpropionsäurelösung durch Verdünnen mit kohlensäurefreiem Wasser bei der Versuchstemperatur immer frisch bereitet. Eventuell wurde noch die entsprechende Menge Neutralsalzlösung zugegeben. Als Reaktionsgefässe dienten Jenaer Glaskolben von 250, bzw. 500 cm³ Inhalt, die mit Natronkalkrohren versehenen Gummistopfen verschlossen und vor dem Füllen mit kohlensäurefreier Luft durchgelüftet wurden. Die vorgewärmten Reaktionslösungen wurden in dem im Thermostat befindlichen Reaktionsgefäss miteinander vermischt. Die Proben wurden in entsprechenden Zeiten herauspipettiert und in einen, mit bekannter Menge Salzsäure beschickten Erlenmeyerkolben hineingelassen. Mit der Säure konnte die Reaktion zum Stehen gebracht werden. Der Überschuss der Säure wurde mit Barytwasser zurücktitriert. Dabei diente Phenolphthalein als Indikator.

Die Acetylpropionsäure wurde nach dem Verfahren von Bertram und Anschütz² bereitet. Da bei der Herstellung der 100 %-igen Milchsäure während der Vacuumdestillation in grosser Menge Laktillaktonsäure, bzw. Lakton, der Milchsäure sich gebildet haben, so haben wir die Milchsäure von Ph. Hg. 3 eine Woche lang bei Zimmertemperatur im Vacuumexsiccator über Chlorkalzium gehalten, und dann mit Acetylchlorid nach den Vorschriften acetyliert. Das Rohprodukt wurde bei 4 mm Hg-Druck mehreremale überdestilliert. Das gereinigte Praeparat wurde im Vacuumexsiccator aufbewahrt. Bei der Analyse wurde es 97—99 % gefunden.

Alle benützten Stoffe waren p. a. oder puriss. Praeparate von Merck und von Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Reaktionslösungen

² B. Bertram und W. Anschütz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 36 (1903) 466.

wurde aus Jenaer Glas Überdestilliertes Wasser benützt. Die Versuche wurden bei 5°, 15°, 25°, 35° und 45°C ausgeführt. Die Temperaturen der Thermostaten waren innerhalb 0,03°C konstant.

Der Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

Die Reaktion der Acetylpropionat- und Hydroxylionen sollte der stöchiometrischen Gleichung 2 gemäss bimolekular vor sich gehen. Als eine Störung der Reaktion ist die durch Wasser verursachte Verseifung:



zu befürchten.³ Mit mehreren, der Kürze wegen hier nicht wiedergegebenen Kontrollversuchen haben wir festgestellt, dass bei den von uns benützten Temperaturen, bzw. Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten die Reaktion 3, wegen ihrer Trägheit nicht zur Geltung kommt.

Wenn die mol Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten mit a und b und die bis zur Zeit t umgewandelte Stoffmenge mit x bezeichnet werden, so besteht die Gleichung:

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) \dots \dots \dots 1.$$

Mit der Integralform dieser Gleichung wurden die k-Werte von der Zeit Null berechnet.

Tabelle 1.

t Min.	a-x	k	t Min.	a-x	k
No 1. a=0,0125, b=0,0075, Na ⁺ , 25°C.			No 2. a=0,0075, b=0,0125, Na ⁺ , 25°C.		
0	0,01172	—	0	0,006675	—
6	0,01137	0,772	10,5	0,006135	0,706
17	0,01079	0,780	21,5	0,005600	0,731
26	0,01038	0,777	42,5	0,004800	0,726
41	0,00976	0,790	60,5	0,004180	0,744
66	0,00898	0,780	85,5	0,003540	0,752
91	0,00838	0,773	153,5	0,002430	0,727
121	0,00778	0,782	190	0,001995	0,750
152	0,00733	0,775	229	0,001645	0,732
191	0,00587	0,780	290	0,001305	(0,701)
241	0,00643	0,786	350	0,001160	(0,634)
291	0,00620	(0,747)	439	0,000890	(0,706)
	Mittel : 0,784			Mittel : 0,737	

³ J. Rath, Liebigs Ann. Chem. 358 (1908) 98.

Tabelle 1. (Fortsetzung)

t Min.	a-x	k	t Min.	a-x	k
No 3. $a = b = 0,0150$, Na ⁺ , 25°C.			No 4. $a = b = 0,0100$, Na ⁺ , 25°C.		
0	0,01359	—	0	0,00965	—
11	0,01241	0,809	5	0,00932	0,766
21	0,01129	0,804	15	0,00869	0,774
31	0,01034	0,808	45	0,00723	0,776
46	0,00918	0,810	75	0,00619	0,774
70	0,00776	0,817	115	0,00519	0,777
95	0,00676	0,803	181	0,00411	0,773
125	0,00586	0,792	Mittel: 0,773		
156	0,00510	0,797			
185	0,00451	0,811			
245	0,00381	(0,779)	No 5. $a = b = 9,0020$, Na ⁺ , 25°C.		
295	0,00330	(0,784)	0	0,00196	—
390	0,00265	(0,784)	35	0,00188	0,653
475	0,00228	(0,772)	67	0,00181	0,652
Mittel: 0,805			107	0,00174	0,635
No 6. $a = b = 0,0030$, Li ⁺ , 25°C.			150	0,00165	0,634
0	0,00296	—	204	0,00157	0,633
21	0,00283	0,528	345	0,00136	0,657
90	0,00259	0,530	Mittel: 0,644		
174	0,00232	0,534			
262	0,00210	0,527			
377	0,00188	0,528	No 7. $a = b = 0,0050$, K ⁺ , 25°C.		
475	0,00170	0,527	0	0,00484	—
Mittel: 0,529			50	0,00414	0,705
No 8. $a = b = 0,0100$, Ba ⁺ , 25°C.			125	0,00341	0,693
0	0,00897	—	243	0,00269	0,698
10	0,00815	1,10	307	0,00239	0,693
25	0,00719	1,13	332	0,00229	0,695
42	0,00632	1,12	362	0,00219	0,694
62	0,00554	1,13	Mittel: 0,696		
81	0,00496	1,11			
106	0,00438	1,10	No 10. $a = b = 0,0050$, Ca ⁺⁺ , 25°C.		
Mittel: 1,12			0	0,00461	—
No 9. $a = b = 0,0150$, Sr ⁺⁺ , 25°C.			12	0,00430	1,33
0	0,01376	—	25	0,00399	1,34
15	0,01099	1,23	37	0,00375	1,35
27	0,00946	1,23	55	0,00352	1,34
45	0,00789	1,20	69	0,00323	1,35
59	0,00695	1,21	83	0,00305	1,34
78	0,00601	1,20	Mittel: 1,34		
89	0,00555	1,12			
Mittel: 1,12					

Tabelle 1. (Fortsetzung)

t Min.	a-x	k	t Min.	a-x	k
No 11. a=b=0,010,3,0 n NaNO ₃ , 35°C.			No 12. a=b=0,010,0,5 n Na ₂ SO ₄ , 45°C.		
0	0,00866	—	0	0,00835	—
4,5	0,00775	3,01	3,1	0,00743	4,76
10	0,00684	3,07	7	0,00652	4,81
17	0,00598	3,04	11	0,00580	4,74
27	0,00505	3,06	16	0,00513	4,69
40	0,00421	3,05	22	0,00446	4,75
63	0,00329	2,99	30	0,00380	4,78
Mittel: 3,04			Mittel: 4,75		
No 13. a=b=0,010,0,5 KCl, 5°C.			No 14. a=b=0,10, 2,0 n KCl, 5°C.		
0	0,00984	—	0	0,00969	—
49	0,00882	0,238	64	0,00808	0,322
110	0,00781	0,239	164	0,00645	0,317
165	0,00709	0,238	200	0,00611	0,302
236	0,00635	0,237	233	0,00578	0,300
333	0,00549	0,242	307	0,00539	0,268
431	0,00489	0,239	369	0,00500	0,262
Mittel: 0,239			Mittel: 0,293		

Wird die Reaktion bis zur 50—60 %-iger Umwandlung verfolgt, so weisen die bimolekular berechneten Konstanten keinen Gang auf. (Tabelle 1). Wird die Reaktion noch länger verfolgt, so fallen die k-Werte am Ende der Reaktion etwas ab (Tabelle 1 No 1—3). Der Absolutwert der Geschwindigkeitskonstanten ändert sich aber mit der Anfangskonzentration der Reaktionskomponenten. So können zur Entscheidung des Mechanismus der Reaktion nur die Brönstedschen⁴ von der Ionenstärke des Lösung unabhängigen Konstanten benutzt werden. Zwischen h und k besteht die Beziehung:

$$\log k = \log h + B\sqrt{\mu}, \text{ bzw. } B = 2 \cdot 1,803 \cdot 10^6 / (DT)^{3/2} \dots \dots \dots 2.$$

Hier bedeuten $1,803 \cdot 10^6$ einen Zahlenfaktor⁵ μ die Ionenstärke der Lösung nach Lewis⁶ D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.⁷ T ist die absolute Temperatur des Reaktionsgutes.

⁴ J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. 102 (1922) 119.

⁵ E. Hückel, Ergebn. exakt. Naturw. 3 (1926) 199.

⁶ E. N. Lewis und R. Randall, Thermodynamik, J. Springer, Leipzig, 1922, S. 322.

⁷ Die D-Werte des Wassers wurden nach der Formel von E. P. Linton und. D. Maas, Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 1865. berechnet.

Tabelle 2.

a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h	a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h
Lithium als Kathion.				Barium als Kathion.			
0,0020	0,0633	0,520	0,449	0,0020	0,0776	0,882	0,737
0,0020	0,0633	0,509	0,439	0,0020	0,0776	0,898	0,750
0,0030	0,0775	0,528	0,441	0,0030	0,0949	0,935	0,750
0,0050	0,1000	0,558	0,441	0,0050	0,1225	0,991	0,745
0,0075	0,1225	0,580	0,436	0,0075	0,1500	1,06	0,748
0,0100	0,1413	0,605	0,436	0,0100	0,1730	1,11	0,742
0,0150	0,1732	0,621	(0,415)	0,0150	0,2120	1,17	0,715
		Mittel:	0,440				
Natrium als Kathion.				Strontium als Kathion.			
0,0020	0,0633	0,650	0,561	0,0020	0,0776	0,928	0,775
0,0020	0,0633	0,642	0,554	0,0030	0,0949	0,979	0,781
0,0030	0,0775	0,669	0,559	0,0030	0,0949	0,965	0,774
0,0050	0,1000	0,707	0,560	0,0050	0,1225	1,03	0,775
0,0050	0,1000	0,714	0,566	0,0075	0,1500	1,10	0,778
0,0050	0,1000	0,693	0,549	0,0100	0,1730	1,16	0,776
0,0075	0,1225	0,738	0,555	0,0150	0,2120	1,21	0,739
0,0075	0,1225	0,743	0,559	0,0150	0,2120	1,22	0,740
0,0100	0,1413	0,778	0,560	Calcium als Kathion.			
0,0100	0,1413	0,773	0,557	0,0020	0,0776	1,12	0,935
0,0100	0,1413	0,775	0,558	0,0020	0,0776	1,13	0,936
0,0150	0,1732	0,805	(0,538)	0,0030	0,0949	1,20	0,962
0,0150	0,1732	0,783	(0,523)	0,0050	0,1225	1,35	1,02
0,0150	0,1732	0,773	(0,517)	0,0075	0,1500	1,54	1,09
0,0158	0,1775	0,795	(0,526)	0,0100	0,1730	1,66	1,11
0,0200	0,2000	0,829	(0,519)	0,0150	0,2120	1,85	1,13
		Mittel:	0,559				
Kalium als Kathion.				Kalium als Kathion.			
0,0020	0,0633	0,639	0,552	0,0075	0,1225	0,732	0,551
0,0030	0,0775	0,665	0,555	0,0100	0,1413	0,769	0,554
0,0030	0,0775	0,671	0,559	0,0150	0,1732	0,793	(0,530)
0,0050	0,1000	0,697	0,553			Mittel:	0,554

Da in der Reaktion 2 gleichnamig geladene Ionen beteiligt sind, so weist sie eine positive kinetische Salzwirkung auf, d. h. beim glatt bimolekularen Verlauf der Reaktion nehmen die k -Werte mit wachsender Ionenstärke der Lösung zu. Dies ist aus den Daten der Tabelle 2 wohl zu ersehen. Einwandfrei kann der Reaktionsmechanismus nur bewiesen werden, wenn die Gleichung 2 quantitativ befolgt wird.

Nach den bei anderen Reaktionen gemachten Erfahrungen⁸ bleiben die h -Werte höchstens bis zur Ionenstärke 0,02 konstant. Bei noch grösseren Konzentrationen fallen sie wegen des Versagens der Gleichung 2 kleiner aus.

Bei 25°C⁹ bleiben die h -Werte in Gegenwart der einwertigen Lithium-, Natrium- und Kaliumionen bis $\mu = 0,020$ innerhalb den Versuchsfehlern konstant. (Tabelle 2). Bei noch grösseren Ionenstärken ist, im Sinne des Gesagten, eine Abnahme der h -Werte zu beobachten. Das Benehmen der h -Werte bestätigt den bimolekularen Verlauf der Reaktion.

Sind als reaktionsfremde Ionen die zweiwertigen Calcium-, Strontium- und Bariumionen anwesend, so erhält man nach der Gleichung 2 gerechnet veränderlichen h -Werte (Tabelle 2). Aber auch in diesem Falle weisen die k -Werte eines Versuches keinen Gang auf. (Tabelle 1 No 8—10). So kann behauptet werden, dass auch die genannten zweiwertigen Ionen den Mechanismus der Reaktion unverändert lassen. Es versagt aber die Gleichung 2, womit die h -Werte berechnet wurden. Zu gleichen Resultaten sind wir bei der Acetylglycolat und Hydroxylionenreaktion gekommen.¹⁰

Bei gleicher Ionenstärke der Lösung sollte man von der

Tabelle 3.

a	0,0150	0,0125	0,0100	0,0075	0,0050
b	0,0050	0,0075	0,0100	0,0125	0,0150
k	0,792	0,767	0,778	0,718	0,562
k	0,800	0,798	0,773	0,734	0,734
k	—	0,784	0,775	0,730	0,563
Mittel :	0,796	0,785	0,775	0,730	0,563

Tabelle 4.

a	0,0150	0,010	0,0050	0,0200	0,0150	0,0100
b	0,0050	0,010	0,0150	0,0100	0,0150	0,0200
k	2,92	2,94	2,90	3,16	3,16	3,15

⁸ Die Literatur siehe bei. A. v. Kiss und I. Bossányi, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 3 (1934) 105.

⁹ Bei anderen Temperaturen liegen uns einstweilen keine Versuchsdaten vor.

¹⁰ A. v. Kiss und R. Kukai, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 54 (1935) 337.

relativen Konzentration der Reaktionskomponenten unabhängig die gleichen k -Werte erhalten. Im Überschusse der Hydroxylionen (Tabelle 3) fallen die k -Werte grösser aus als bei äquivalenter Konzentration der Reaktionskomponenten, bzw. als beim Überschusse der Acetylpropionationen. Da solch ein Verhalten bei der Acetylglycolat und Hydroxylionenreaktion nicht zu bemerken war (Tabella 4), so können diese Anomalien folgenderweise erklärt werden.

Da so die Acetylglycolat, wie die Acetylpropionationen grosse und kettenförmig aufgebaute Ionen sind, können nur die orientierten Zusammenstösse, d. h. solche, bei welchen die Hydroxylionen die empfindliche Oberfläche der genannten Ionen treffen, zu Reaktion führen. Bei den Acetylpropionationen kommt die Acetylgruppe als eine Seitenkette vor, demzufolge ist nicht nur der relative, sondern auch der absolute Wert der empfindlichen Oberfläche bei diesen Ionen kleiner, als bei den Acetylglycolationen. Dies hat u. E. zur Folge, dass nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion 2 kleiner wird, als die der Reaktion 1, sondern auch die Anzahl der erfolgreichen Zusammenstösse bei der Reaktion 2 abhängig wird von der relativen Konzentration der Reaktionskomponenten. Wieweit diese Behauptung das Richtige trifft, können nur weitere experimentelle Untersuchungen entscheiden. In dieser Richtung sind Versuche im Gange.

Unlängst haben La Mer und Greenspan¹¹ in Gegenwart von Natriumionen die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung von mehreren (Acetylmandelsäure, β Acetoxy- β phenylpropionsäure, α Acetoxy- β phenylpropionsäure, Acetylsalicylsäure, Acetylbenzilsäure) acylierten Hydroxysäuren bei 25°C gemessen. Die Reaktionen der genannten Säureionen (wegen der grossen Dimensionen derselben) mit den Hydroxylionen wären zur Untersuchung der gestreiften Frage besonders geeignet. Da La Mer und Greenspan die Versuche nur bei äquivalenten Konzentrationen der Reaktionskomponenten ausgeführt haben, so ist die besprochene Wirkung ihnen verborgen geblieben.

¹¹ V. K. La Mer und J. Greenspan, Journ. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) 1942.

Tabelle 5.

 $a = b = 0,010$, 25°C, 3 n NaNO_3

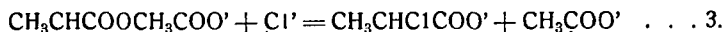
t. Min.	a-x	k
0	0,00899	—
6	0,00831	1,51
13	0,00762	1,54
27	0,00661	1,48
43	0,00570	1,50
60	0,00499	1,49
82	0,00429	1,49
Mittel :		1,50

 $a = b = 0,0050$, 25°C, 3 n NaNO_3

t. Min.	a-x	k
0	0,00473	—
5	0,00457	1,50
16	0,00423	1,54
31	0,00387	1,52
47	0,00353	1,53
65	0,00320	1,56
87	0,00290	1,53
Mittel :		1,53

Dan in konzentrierten Salzlösungen, die in kleinen Konzentrationen anwesenden Reaktionskomponenten die Ionenstärke der Lösung kaum, verändern, so kann man erwarten, dass in konzentrierten Salzlösungen auch die Gleichung 1 gültig wird. D. h. in konzentrierten Salzlösungen als Lösungsmittel müsste man bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten die gleichen k-Werte erhalten. Wie aus den Daten der Tabelle 5 ersichtlich erhält man in 2 norm NaNO_3 -Lösung innerhalb der Versuchsfehler die gleichen k-Werte, wenn auch die Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten auf das Zweifache gesteigert wurden.

Nach den Daten der Tabelle 1 No 11 und 12 weisen die k-Werte in verschiedenen konzentrierten Nitrat- und Sulfatlösungen keinen Gang auf. D. h. die genannten Neutralsalze lassen den Mechanismus der Reaktion unverändert. In konzentrierten Chloridlösungen (Tabelle 1 No 14.) erhält man dagegen abnehmende k-Werte. Dies Verhalten kann damit erklärt werden, dass die durch die Nebenreaktion:



entstehenden Chlorpropionsäureionen weniger reaktionsfähig sind, als die Acetylpropionsäureionen.

Zusammenfassung.

Es wird die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Acetylpropionat- und Hydroxylionen ohne Salzzusatz und in verschiedenen konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze bei 5°, 15°, 25°, 35° und 45°C gemessen.

Hand dieses Versuchsmaterials wird gezeigt, dass die Reaktion der stöchiometrischen Gleichung gemäss glatt bimolekular vor sich geht.

Es werden Beweise dafür erbracht, dass nur die orientierten Zusammenstösse von Hydroxylionen mit den Acetylpropionationen zu Reaktion führen und dass die Anzahl dieser Art von Zusammenstössen von der relativen Konzentration der Reaktionskomponenten abhängen wird.

Es wird gezeigt, dass Nitrate und Sulfate den Mechanismus der Reaktion unverändert lassen. In konzentrierten Chlorldösungen geht als Nebenreaktion die Bildung der Chlorpropionationen vor sich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Dezember 1935.

Mitteilung aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut
der Kgl. Ung. Franz-Josef Universität in Szeged
Direktor: Prof. Dr. S. von SZENTPÉTERY.

Stratovulkanischer Teil des Szentistvánberges im Bükkgebirge¹

Mit Tafeln II—IV.

Von: S. von SZENTPÉTERY (Szeged)

ALLGEMEINER TEIL

Geologische Verhältnisse und Gesteinsarten. Der Szentistvánberg liegt westlich vom Fehérköberges, auf der linken Seite des Szinvatales. Der das Szinvatal durchquerende, nördliche

¹ Den ersten (allgemeinen) Teil dieser Abhandlung habe ich in der III. Kl. der Ung. Akademie der Wissenschaften am 13-ten Mai 1935 vortragen. Dieser Teil ist im „Matematikai és Természettudományi Értesítő“ Bd. LIV. p. 279—308, in Budapest in ungarischer Sprache veröffentlicht.